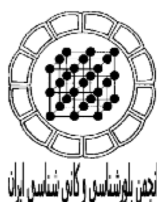
مجله
بلورشناسی و کانی شناسی ایران
سال بیست و چهارم، شمارهٔ اول، بهار ۹۵، از صفحهٔ ۲۱۳ تا ۲۲۰



سنتز، شناسایی و ساختار بلوری ترکیب انتقال پروتون بیس(۲-آمینو-۴-متیل پیریدینیوم) ۵،۲-دی کربوکسی بنزن -۴،۱- دی کربوکسیلات

محبوبه السادات شریف*، غلامرضا نجفی

گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد قم

(دریافت مقاله: ۹۴/۲/۱۸، نسخه نهایی: ۹۴/۴/۲۰)

چکیده: ترکیب انتقال پروتون $(2a4mpH)_2(btcH_2)$ از واکنش ۲-آمینو-۴-متیل پیریدین (2a4mp) و بنزن-۵،۴،۲،۱-تتراکربوکسیلیک اسید $(btcH_4)$ با نسبت مولی ۱:۱ به دست آمده است. شناسایی ترکیب انتقال پروتون با استفاده از روش‌های طیف سنجی IR و پراش پرتو X تک بلور انجام شد. این ترکیب در سیستم بلوری مونو کلینیک و گروه فضایی $P2_1/c$ با دو مولکول در سلول واحد تبلور یافته و پارامترهای سلول واحد آن عبارت اند از: a =۱۱٫۳۲۱(۲) Å، b = ۱۳٫۵۵۳(۲)Å، c = ۷٫۰۲۶(۱) Å و β = ۱۰۲٫۴۷۳(۴)°. مقدار R نهایی برای ترکیب برابر ۰٫۰۳۵۷ به ازای ۹۴۰۷ بازتاب است. در این ترکیب وجود پیوندهای هیدروژنی قوی و ضعیف از نوع O–H···O، N–H···O و C–H···O، برهم‌کنشهای C–H···π و یونی موجب ایجاد یک سیستم اَبَر مولکولی خودمجموعه ساز شده است.

واژه‌های کلیدی: *انتقال پروتون؛ بنزن-۵،۴،۲،۱- تتراکربوکسیلیک اسید؛ ۲-آمینو-۴-متیل پیریدین؛ ۲-آمینو-۴-پیکولین؛ پیوند هیدروژنی.*

مقدمه

در سال‌های اخیر نقش برهم‌کنش‌های متفاوت غیر کووالانسی در شکل‌گیری و بسط شبکه‌های سه‌بُعدی در سیستم های بلوری مورد توجه قرارگرفته‌است. برهم کنش های بین مولکولی همانند پیوندهای هیدروژنی، انباشتگی π-π، برهم‌کنش‌های هیدروفوب و نیز برهم‌کنش‌های دهنده-پذیرنده نقش بسیار مهمی در تشکیل اجتماعات مولکولی دارند [۱-۱۱]. وجود هر یک از این نیروهای بین مولکولی به تنهایی و یا ترکیب این نیروها می‌تواند به تشکیل اجتماعات مولکولی منسجم یا سیستم های خود مجموعه ساز منجر شود. همچنین پژوهش‌ها نشان می‌دهد که از میان برهم‌کنش‌های بین مولکولی، پیوندهای هیدروژنی نقش کلیدی را در به وجود آمدن چنین سیستم‌هایی که همگی زیرمجموعه‌ای از سیستم های اَبَرمولکولی به شمار می‌آیند ایفا می‌کنند [۱۲-۱۷]. در همین راستا، تلاش‌های گسترده‌ای در جهت سنتز و شناسایی لیگاندهای انتقال پروتون و درک ماهیت بهتر نیروهای بین مولکولی موثر در تشکیل و پایداری این سیستم‌ها به عمل آمده است. از میان این ترکیب‌های انتقال پروتون می توان به سیستم $(pydaH_2)(pydc)$ که در آن $pydcH_2$ پیریدین-۶،۲-دی کربوکسیلیک اسید و pyda پیریدین-۶،۲-دی آمین است [۱۸]، سیستم $(pydaH_2)(phendc)$ که در آن $phendcH_2$ ۱۰،۱- فنانترولین- ۹،۲- دی کربوکسیلیک اسید است [۱۹]، سیستم (2a4mpH)(pydcH) که در آن 2a4mp نشانه ۲-آمینو ۴- متیل پیریدین (۲-آمینو-۴-پیکولین) است [۵]، سیستم (creatH)(phendcH) که creat کریتینین است [۲] و سیستم های $(tataH_2)(pydc)$ و $(tataH)_2(pydc)$ که tata ترکیب ۶،۴،۲- تری آمینو-۵،۳،۱- تری آزین (ملامین) است [۴] اشاره نمود.

*نویسنده مسئول، تلفن: ۰۲۵۳۷۷۸۰۰۴۵، نمابر؟؟؟؟؟؟؟؟؟؟، پست الکترونیکی: m_sharif@qom-iau.ac.ir

در این کار پژوهشی ساختار ترکیب انتقال پروتون به دست آمده از واکنش ۲- آمینو ۴- متیل پیریدین و بنزن-۵،۴،۲،۱- تتراکربوکسیلیک اسید به منظور مطالعه برهم کنش های بین مولکولی در این دسته از ترکیبات، بررسی شده است. ساختار شیمیایی این ترکیب در شکل ۱ نشان داده شده است.

بخش تجربی

کلیه مواد مورد استفاده با خلوص تجزیه‌ای از شرکت‌های مرک و فلوکا خریداری شده و بدون هیچ خالص سازی مورد استفاده قرار گرفت. طیف‌های IR به وسیله دستگاه طیف‌سنجی (IR) مدل Shimadzu (470) در محدوده ($۴۰۰-۴۰۰۰ cm^{-1}$) با استفاده از قرص KBr ثبت شده است. ساختار بلوری به وسیله دستگاه پراش تابش تک پرتویی X مدل Bruker Kappa APEX-DUO (تابش Mo-Kα، گرافیت تک فام، طول موج ۰٫۷۱۰۷۳ Å و دمای ۱۵۰K) تعیین شد. داده ها با استفاده از برنامه های APEX2 و SAINT پردازش شد [۲۰]. اصلاحات جذب با استفاده از برنامه SADABS انجام شد [۲۰]. ساختار با استفاده از برنامه SHELXTL [۲۱] حل و اصلاح شد.

روش تهیه ترکیب انتقال پروتون

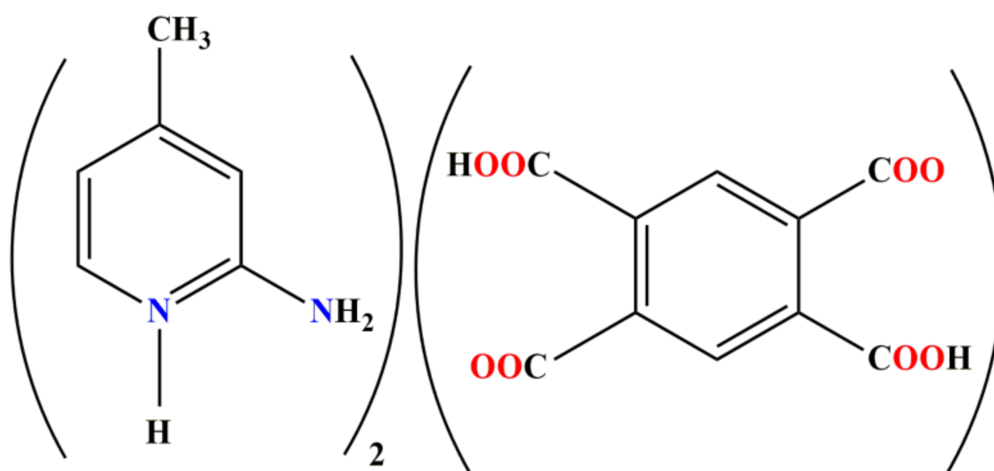
واکنش بین بنزن-۵،۴،۲،۱- تتراکربوکسیلیک اسید و ۲-آمینو-۴-متیل پیریدین با نسبت مولی ۱ به ۱ انجام شد. بر این اساس به محلولی شامل بنزن-۵،۴،۲،۱- تتراکربوکسیلیک اسید (۱ میلی‌مول معادل ۲۵۹ میلی‌گرم) در ۱۰ میلی لیتر آب مقطر، محلول حاصل از ۲-آمینو-۴-متیل پیریدین (۱۰۸ میلی گرم، معادل ۱ میلی‌مول) در ۱۰ میلی لیتر آب اضافه شد. مخلوط حاصل به مدت ۲ ساعت در دمای ۵۰-۵۵°C بهم خورد تا محلول شفافی ایجاد شود. محلول پس از کمی تغلیظ، در دمای اتاق قرار داده شد تا به آرامی قسمتی از حلال خود را از دست بدهد. پس از یک هفته بلورهای بی‌رنگی از این ترکیب انتقال پروتون مناسب برای پرتو ایکس بدست‌آمد.

IR (KBr) (υ, cm^{-1}): ۳۴۰۴ (s), ۳۳۰۲ (s), ۳۰۹۹ (s), ۳۰۷۰ (s), ۲۹۶۲ (w), ۲۷۳۱ (w), ۲۴۲۸ (w), ۲۳۰۱ (w), ۱۹۰۳ (m), ۱۶۷۰ (m), ۱۶۴۷ (s), ۱۵۵۰ (s),۱۴۸۹ (s), ۱۳۸۹ (s), ۱۳۲۱ (s), ۱۲۹۰ (s), ۱۲۸۵ (m), ۱۲۶۱ (s), ۱۱۸۴ (s), ۱۱۱۹ (s), ۹۸۰ (m), ۹۲۷ (s), ۸۵۱ (s), ۸۰۲ (m), ۷۷۷ (s), ۷۶۱ (m), ۶۵۸ (m), ۵۷۱ (m), ۵۱۳ (s), ۴۵۹ (s),۴۲۸ (s).

بحث و نتیجه گیری

بررسی داده‌های طیفی

در طیف IR این ترکیب نوار جذبی قوی در ناحیه $۳۴۰۴ cm^{-1}$ نشان دهنده گروه NH و نوار جذبی $۳۳۰۲ cm^{-1}$ مربوط به گروه O–H است. نوار جذبی در ناحیه $۱۶۷۰ cm^{-1}$ و $۱۶۴۷ cm^{-1}$ به ترتیب مربوط به فرکانس های کششی نامتقارن و متقارن گروه C=O از گروه کربوکسیلات است. نوار جذبی $۱۲۹۰ cm^{-1}$ مربوط به ارتعاش های خمشی داخل صفحه C–O–H است و نوارهای جذبی کمی ضعیفتر ناحیه $۱۳۸۶ cm^{-1}$ و ۱۳۲۱ نشان دهنده فرکانس های کششی نامتقارن و متقارن گروه C–O از گروه کربوکسیلات است. نوار جذبی در ناحیه $۱۱۱۹ cm^{-1}$ مربوط به فرکانس کششی C–N می باشد.



شکل ۱ ساختار شیمیایی ترکیب انتقال پروتون $(2a4mpH)_2(btcH_2)$.

[DOR: 20.1001.1.17263689.1395.24.1.18.0]

بررسی داده‌های بلورنگاری

داده‌های تجربی و بلور شناسی ترکیب انتقال پروتون **$(2a4mpH)_2(btcH_2)$** در جدول ۱ و برخی از طول پیوندها و زاویه‌های پیوندی به همراه زاویه‌های پیچشی در جدول ۲ آورده‌شده است. ساختار مولکولی این ترکیب در شکل ۲ نشان داده شده است. شکل ۳ نیز الگوی انباشتگی این ترکیب در سلول واحد را نشان می‌دهد. مطابق شکل ۲، دو پروتون از یک مولکول بنزن-۱،۲،۴،۵-تتراکربوکسیلیک اسید به دو مولکول ۲-آمینو-۴-متیل پیریدین منتقل شده و یک ترکیب انتقال پروتون را به‌وجود آورده است.

گستره‌ی زاویه پیوندهای D–H···A و طول پیوندهای H···A و D···A در این ترکیب نشان دهنده‌ی برهم‌کنش‌های هیدروژنی قوی در این ترکیب است. طول پیوند D···A در گستره Å ۲٫۵۵۲(۱) تا Å ۳٫۳۵۷(۲) تغییر می کند (جدول ۳). قوی ترین برهم کنش بین گروه کربوکسیلات از یک مولکول و گروه کربوکسیلیک اسید از مولکول مجاور [$O1\cdots O3^{\#2}$، D···A: ۲٫۵۵۲(۱)Å، D–H···A: ۱۷۵٫۹(۱۹)°؛ *#3 = x-۱, y, z*] مشاهده می شود (شکل ۴). برهم‌کنش های بین نیتروژن‌های ۲-آمینو-۴-متیل پیریدینیوم و گروه‌های کربوکسیلیک اسید نیز جزو برهم‌کنش‌های قوی محسوب می‌شوند.

جدول ۱ داده‌های بلور شناسی برای ترکیب انتقال پروتون $(2a4mpH)_2(btcH_2)$.

فرمول	$C_{22}H_{22}N_4O_8$
وزن فرمولی (گرم بر مول)	۴۷۰٫۴۴
اندازه بلور (میلی متر مکعب)	۰٫۳۶×۰٫۰۸×۰٫۰۴۶
سیستم بلوری	مونوکلینیک
گروه فضایی	$P2_1/c$
a (Å)	۱۱٫۳۲۱(۲)
b (Å)	۱۳٫۵۵۳(۲)
c (Å)	۷٫۰۲۶۱(۱)
β (°)	۱۰۲٫۴۷۳(۴)
حجم سلول واحد ($Å^3$)	۱۰۵۲٫۷(۳)
تعداد ملکول در سلول واحد	۲
چگالی (g/cm^3)	۱٫۴۸۴
دما(کلوین)	۱۵۰(۱)
مقادیر h, k, l	-۱۴<=h<=۱۴, -۱۷<=k<=۱۳, -۹<=l<=۸
ضریب جذب	۰٫۱۱۵
F(0 0 0)	۴۹۲
گستره θ برای جمع آوری	۱٫۸۴ تا ۲۷٫۶۵
مجموع بازتاب ها	۹۴۰۷
بازتاب های مستقل	۲۴۲۳ [R(int) = ۰٫۰۲۹۶]
R_1/wR_2 کل داده ها	۰٫۰۴۴۰ □ ۰٫۰۹۳۴
R_1/wR_2 gt $I>2\sigma(I)$	۰٫۰۳۵۷ □ ۰٫۰۸۸۰

جدول ۲ طول پیوندها، زاویه های پیوندی و پیچشی مهم از ترکیب انتقال پروتون $(2a4mpH)_2(btcH_2)$ (Å و °).

طول پیوندها (Å)			
O1–C1	۱/۳۰۵(۲)	N1–C6	۱/۳۵۳(۲)
O1–C1	۱/۲۱۶(۲)	N1–C10	۱/۳۵۷(۲)
O3–C5	۱/۲۶۷(۲)	N2–C6	۱/۳۲۷(۲)
O4–C5	۱/۲۳۴(۲)	C6–C7	۱/۴۱۴(۲)
C2–C3	۱/۳۹۹(۲)	C7–C8	۱/۳۶۴(۲)
C3–C4	۱/۳۹۱(۲)	C8–C9	۱/۴۱۴(۲)
C8–C11	۱/۵۰۱(۲)	C9–C10	۱/۳۶۱(۲)
زاویه های پیوندی (°)			
O2–C1–O1	۱۲۴/۲۸(۱۱)	O4–C5–O3	۱۲۴/۵۷(۱۱)
O2–C1–C2	۱۲۲/۵۷(۱۱)	O4–C5–C4	۱۱۶/۵۸(۱۰)
O1–C1–C2	۱۱۳/۱۳(۱۰)	O3–C5–C4	۱۱۸/۸۳(۱۰)
C3–C2–C1	۱۱۸/۱۲(۱۱)	C6–N1–C10	۱۲۱/۷۸(۱۰)
C4–C3–C2	۱۲۱/۵۹(۱۱)	N2–C6–N1	۱۱۸/۹۱(۱۱)
C3–C4–C2#1	۱۱۸/۵۱(۱۱)	N2–C6–C7	۱۲۲/۹۶(۱۱)
C3–C4–C5	۱۱۷/۴۴(۱۱)	C8–C7–C6	۱۲۱/۰۲(۱۱)
C2#1–C4–C5	۱۲۴/۰۴(۱۰)	C7–C8–C9	۱۱۸/۶۴(۱۱)
C7–C8–C11	۱۲۱/۰۸(۱۲)	C9–C8–C11	۱۲۰/۲۸(۱۲)
C10–C9–C8	۱۱۹/۴۲(۱۲)	N1–C10–C9	۱۲۰/۹۹(۱۲)
زاویه های پیچشی (°)			
O2–C1–C2–C4#1	-۴۱/۵۰(۱۸)	C3–C4–C5–O3	-۱۳۰/۸۹(۱۲)
O1–C1–C2–C4#1	۱۴۰/۵۰(۱۲)	C2#1–C4–C5–O3	۴۹/۹۹(۱۷)
O2–C1–C2–C3	۱۳۳/۶۰(۱۳)	C10–N1–C6–N2	۱۷۸/۴۰(۱۱)
O1–C1–C2–C3	-۴۴/۴۰(۱۶)	C10–N1–C6–C7	-۱/۰۴(۱۷)
C4#1–C2–C3–C4	۰/۳(۲)	N2–C6–C7–C8	-۱۷۹/۷۹(۱۲)
C3–C4–C5–O4	۴۷/۹۵(۱۵)	C6–C7–C8–C11	-۱۷۹/۴۶(۱۱)
C2#1–C4–C5–O4	-۱۳۱/۱۷(۱۲)	C11–C8–C9–C10	-۱۷۹/۷۳(۱۲)

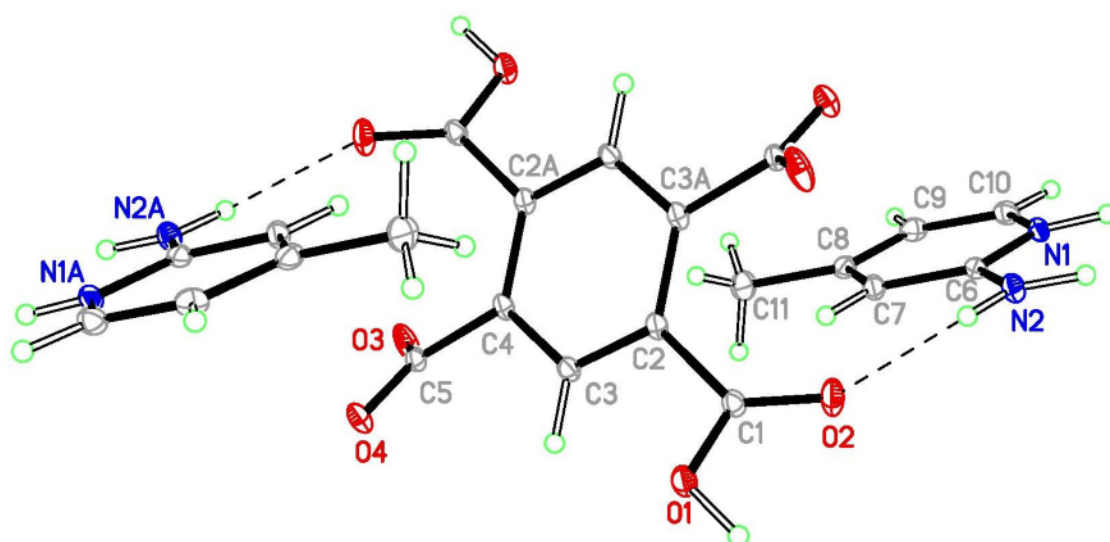
#۱ = ۲-*x*, ۲-*y*, ۲-*z*

[DOR: 20.1001.1.17263689.1395.24.1.18.0]

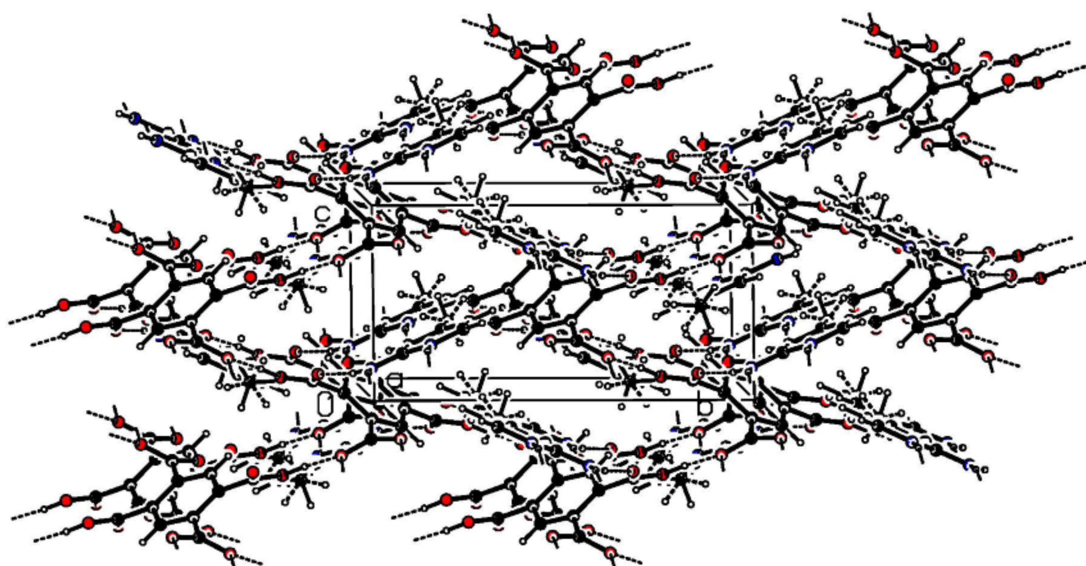
جدول ۳ پیوندهای هیدروژنی در ترکیب انتقال پروتون $(2a4mpH)_2(btcH_2)$ (Å و°).

D–H···A	D–A	H···A	D···A	D–H···A
O1—H1O···O3#2	۰/۹۸(۲)	۱/۵۷(۲)	۲/۵۵۲(۱)	۱۷۵/۹(۱۹)
N1—H1N···O3#3	۰/۹۴(۲)	۱/۸۴(۲)	۲/۷۷۲(۲)	۱۶۹/۴(۱۷)
N2—H2N···O4#3	۰/۹۳(۲)	۱/۹۱(۲)	۲/۸۳۳(۲)	۱۷۱/۰(۱۶)
N2—H3N···O2	۰/۸۹(۲)	۲/۱۳(۲)	۲/۹۹۸(۲)	۱۶۵/۰(۱۶)
C10—H10A···O2#4	۰/۹۵	۲/۳۹	۳/۱۸(۲)	۱۴۱
C11—H11B···O4#5	۰/۹۸	۲/۵۲	۳/۳۵۷(۲)	۱۴۴

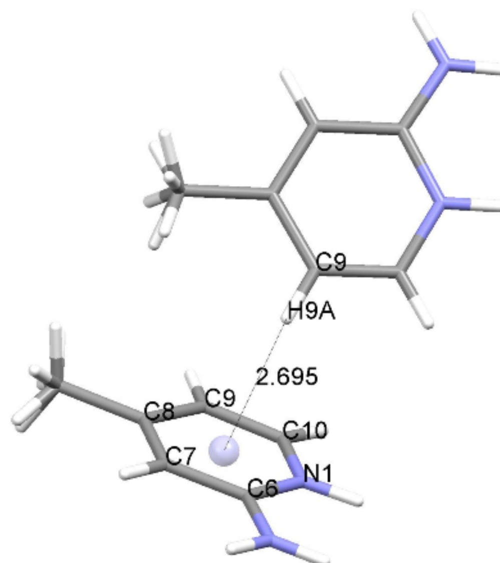
#2 = ۲-*x*, ۱/۲+*y*, ۳/۲-*z* #3 = *x*-۱, *y*, *z* #4 = ۱-*x*, -۱/۲+*y*, ۳/۲-*z* #5= ۲-*x*, ۲-*y*, ۱-*z*



شکل ۲ ساختار مولکولی ترکیب انتقال پروتون $(2a4mpH)_2(btcH_2)$.



شکل ۳ نمودار انباشتگی یاخته یکه ترکیب انتقال پروتون $(2a4mpH)_2(btcH_2)$.



شکل ۴ برهمکنش C–H···π بین دو حلقه ی ۲-آمینو-۴-متیل پیریدینیوم.

این دسته از برهم کنش‌ها به دلیل دارا بودن ویژگی‌های جهت گیری و قدرت پیوندی مناسب با اتصال واحدهای کاتیونی و آنیونی به یکدیگر در ایجاد شبکه‌ی اَبَرمولکولی نقش مهمی را ایفا می کنند. دسته دوم برهم کنش های هیدروژنی که ضعیفتر از دسته اول بوده و جهت گیری کمتری دارند شامل برهم کنش های C–H···O [مثل: ۲-x،۲-y،۱-z= #5 ؛ ۱۴۴° D–H···A:، D···A: ۳٫۳۵۷(۲) Å، $O1\cdots O3^{\#2}$] هستند. با توجه به محدود بودن امکان تشکیل پیوندهای هیدروژنی قوی، این دسته از برهم کنش ها علیرغم ضعیف بودن می توانند پتانسیل یک عنصر دهنده یا پذیرنده پیوند هیدروژنی را کامل کنند [۲۳،۲۲]. با توجه به این که گستره طبیعی برای طول این پیوندهای هیدروژنی بین ۳٫۳ تا ۳٫۸ Å است [۲۴]، بنابراین برهم کنش های بین مولکولی C–H···O در این ترکیب در ایجاد ساختار سه بعدی نقش مهمی ایفا می کند.

همچنین در ساختار بلوری برهم‌کنش‌های C–H···π بین دو حلقه *۲-آمینو-۴-متیل پیریدینیوم* با فاصله H···π برابر ۲٫۷۰ Å (فاصله اندازه گیری شده تا مرکز حلقه) سبب پایداری و انباشتگی بیشتر این ساختار می شود (شکل ۴). بنابراین، سه نوع پیوند هیدروژنی N–H···O، O–H···O، C–H···O و همچنین برهم کنشهای π و یونی در تشکیل شبکه بلوری سه بُعدی نقش نقش به سزایی دارند.

متمم

اطلاعات کامل بلورشناسی ترکیب انتقال پروتون $(2a4mpH)_2(btcH_2)$ در مرکز اطلاعات بلورنگاری کمبریج (CCDC) با عدد ۱۴۱۰۶۵۵ به ثبت رسیده و از طریق آدرس (www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html) قابل دریافت است.

قدردانی

این مقالـه از طرح تحقیقاتی با عنوان ″تهیه و شناسایی لیگاندهای جدید حاوی پیرازول-۵،۳-دی کربوکسیلیک اسید و بنزن-۵،۴،۲،۱- تتراکربوکسیلیک اسید و بررسی نحوه کوئوردیناسیون این لیگاندها با فلزات″ که با بودجه پژوهشی و حمایت مالی دانشگاه آزاد اسلامی واحد قم به انجام رسیده استخراج شـده است .

مراجع

[1] Moghimi A., Sharif, M. A., Aghabozorg, H., *"Creatininium dipicolinate monohydrate"*, Acta Cryst., E60, 2004, o1790–o1792.

[2] Soleimannejad J., Sharif M. A., Sheshmani S., Alizadeh R., Moghimi A., Aghabozorg H., *"Crystal Structure of a Proton-Transfer Self-Associated Compound from 1,10-Phenanthroline-2,9-dicarboxylic Acid and Creatinine"*, Anal. Sci., 21, 2005, x49-x50.

[3] Aghabozorg H., Soleimannejad J., Sharif M. A., Sheshmani S., Moghimi A., *"Crystal Structure of a Proton-Transfer Compound between 2,6-*

[DOR: 20.1001.1.17263689.1395.24.1.18.0]

Acid and Piperazine and Its Cobalt(II) Complex: Syntheses, Crystal Structures and Solution Studies", J. Iran. Chem. Soc., 7, 2010, 7(3), 727-739.

[13] Sharif M. A., Aghajani Z., Aghabozorg H., *"Crystal Structure of a Ni(II) Complex Obtained from a Proton-Transfer Compound Containing Pyridine-2,6-dicarboxylic Acid and 2,4,6-Triamino-1,3,5-Triazine*", Anal. Sci., 23, 2007, x147-x148.

[14] Tabatabaee M., Aghabozorg H., Attar Gharamaleki J., Sharif M. A., *"Acridinium (6-carboxypyridine-2-carboxylato)(pyridine-2,6-dicarboxylato) zincate(II) pentahydrate",* Acta Cryst., E65, 2009, m473-m474.

[15] Sharif M. A., Tabatabaee M., Beik V., Khavasi H. R*., "Synthesis and Crystal Structure of a Five-Coordinate Complex of Copper(II) with 4-Nitrobenzenesulfonate and 2, 2'-Bipyridine",* Acta Chim. Slov., 59, 2012, 289–293.

[16] Sharif M. A., Najafi G. R., *"Synthesis, Structure and Characterization of a Helical Seven-Coordinated Pyridine-2,6-dicarboxylate-Bridged Cadmium(II) Complex",* Acta Chim. Slov., 60, 2013, 138–143.

[17] Sharif M. A., Tabatabaee M., Shokrollahi A., Refahi M., *"The Zinc(II) Coordination Polymer with Mixed-Ligand of 4-Hydroxypyridine-2,6-dicarbolic Acid and Benzene-1,2,4,5-tetracarboxylic Acid in the Presence of Piperazine as a Counter Ion: Synthesis, Crystal Structure and Solution Study",* J. Chem. Crystallogr., 45, 2015, 103-113.

[18] Moghimi A., Ranjbar M., Aghabozorg H., Jalali F., Shamsipur M., Yap G. P. A., Rahbarnoohi H., *"A novel pyridine containing self-assembling system: synthesis, characterization, X-ray crystal structure, 13C solid phase NMR and solution studies",* J. Mol. Struct., 605, 2002, 133-149.

[19] Moghimi A., Alizadeh R., Shokrollahi A., Aghabozorg H., Shamsipur M., Shockravi A., *"First Anionic 1,10-Phenanthroline-2,9-dicarboxylate Containing Metal Complex Obtained from a Novel 1:1 Proton−Transfer Compound: Synthesis, Characterization, Crystal Structure, and Solution Studies",* Inorg. Chem., 42, 2003, 1616-1624.

Pyridinedicarboxylic Acid and N,N'-Diethyl-2-amino-6-methyl-4-pyridinol", Anal. Sci., 21, 2005, x73-x74.

[4] Sharif M. A., Aghabozorg H., Shokrollahi A., Kickelbic G., Moghimi A., Shamsipur M., *"Novel Proton Transfer Compounds Containing 2,6-Pyridinedicarboxylic Acid and Melamine and Their Pb^{II} Complex: Synthesis, Characterization, Crystal Structure and Solution Studies",* Polish J. Chem., 80, 2006, 847-863.

[5] Sharif M. A., Tabatabaee M., Adinehloo M., Aghabozorg H., *"2-Amino-4-methylpyridinium 2-carboxypyridine-6-carboxylate sesquihydrate (1/1/1.5)",* Acta Cryst., E66, 2010, o3232.

[6] Li Z. T., Stein P. C., Becher J., Jensen D., Mork P., Svenstrup N., *"Self-assembling Tetrathiafulvalene-based Rotaxanes and Catenanes",* Chem. Eur. J., 2, 1996, 624-633.

[7] Zerkowski J. A., Seto C. T., Whitesides G. M., *"Solid-state structures of rosette and crinkled tape motifs derived from the cyanuric acid melamine lattice",* J. Am. Chem. Soc., 114, 1992, 5473-5475.

[8] Seto C. T., Whitesides G. M., *"Synthesis, characterization, and thermodynamic analysis of a 1 + 1 self-assembling structure based on the cyanuric acid.cntdot.melamine lattice*", J. Am. Chem. Soc., 115, 1993, 1330-1340.

[9] Seto C. T., Mathias J. P., Whitesides G. M., *"Molecular self-assembly through hydrogen bonding: aggregation of five molecules to form a discrete supramolecular structure",* J. Am. Chem. Soc., 115, 1993, 1321-1329.

[10] Zafar A., Geib S. J., Hamuro Y., Carr A. J., Hamilton A. D., *"Hydrogen Bonding Control of Molecular Self-Assembly: Aggregation Behavior of Acylaminopyridine–Carboxylic Acid Derivatives in Solution and the Solid State",* Tetrahedron, 56, 2000, 8419-8427.

[11] Schmuck C., "Highly Stable Self-Association of 5-(Guanidiniocarbonyl)-1H-pyrrole-2-carboxylate in DMSO – The Importance of Electrostatic Interactions", Eur. J. Org. Chem., 1999, 2397-2403.

[12] Aghabozorg H., Mahfoozi F., Sharif M.A., Shokrollahi A., Derki S., Shamsipur M., Khavasi H. R., *"A Proton Transfer Self-Associated Compound from Benzene-1,2,4,5-Tetracarboxylic*

[20] Bruker (2007) APEX2, SAINT & SADABS Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.

[21] Sheldrick G.M., *"A short history of SHELX",* Acta Cryst., A64, 2008, 112-122.

[22] Bhaskaran S., Selvanayagan S., Velmurugan D., Ravikumar K., Arumugan N., Raghunathan R., *"Crystal Structure of 1-N-Methyl-2[1'-N-(p-methoxyphenyl)-3'-phenylazetidine-2'-one]-3-(p-methoxybenzoyl)spiro[4.4"]-oxindole-pyrrolidine",* Anal. Sci., 22, 2006, x57-x58.

[23] Desiraju G. R., Steiner T., *"The weak hydrogen bond in structural chemistry and biology",* Oxford: Oxford University Press, 1999, 1–28.

[24] Janiak C., *"A critical account on π–π stacking in metal complexes with aromatic nitrogen-containing ligands",* J. Chem. Soc. Dalton Trans., 2000, 3885-3896.